

Az AMC technikai hírlevelek informális, de irányadó közlönyök az analitikai társadalom számára érdekes technikai ügyekről. Az RSC Analitikai Részlegének Analitikai Módszerek Bizottsága adja ki, gondosan lektorálva.

A technikai hírlevelek a webhelyén megtalálhatók: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/analytical/amc/technicalbriefs.asp>

## **Mi a mintavétel bizonytalansága és ez miért fontos?**

Amikor az adatok végső felhasználói fizetnek az analízisért, az anyag, a céltárgy egy sajátos mennyiségének egy, vagy több hasznosítható tulajdonságát kívánják megismerni. Esetleg tudni akarják a wolfram érc egy küldeményének átlagos wolfram-tartalmát, hogy így meghatározhassák a kereskedelmi értéket. Kívánhatják megtudni egy diószállítmány átlagos mycotoxin koncentrációját, hogy lássák, alkalmas-e emberi fogyasztásra. Érdekelheti őket egy nyomelem átlagos koncentrációja valamely geológiai formációban, hogy így következtethessenek valamire a szikla keletkezéséről. Mindegyik ilyen esetben, és a legtöbb, analízissel járó helyzetben, a végső felhasználónak döntenie kell az egész céltárgyról, sok kis minta analízisének eredménye alapján.

### **Mérési bizonytalanság**

Azonban minden mérési eredményhez bizonytalanság kötődik. (A „hibahatár” laza fogalma egy nyers eszmét közvetít, amelyről az analitikusok a pontosan definiált „bizonytalanság” fogalomra gondolnak.) Továbbá, a bizonytalanságnak két elkülöníthető komponense van, az egyik az analitikai folyamatból származik, a másik a mintavételből.

Bármikor ismétljük meg egy sajátos anyag analitikai mérését, különböző eredményeket kapunk, akkor is, ha az ismétlést ugyanaz a személy végzi ugyanabban a laboratóriumban, ugyanazzal a felszereléssel, azonos napon. Ez nem gondatlanság következménye: egyszerűen a nem szabályozott variáció tükrözése a mérésnél, amely komplex, többlépcsős eljárás. A kémiai analízisnél az eredményhez viszonyított bizonytalanság lehet csekély, egészen 0.1% – vagy, különösen nehéz analízisnél – akár 20%.

Szükségünk van ennek az analitikai eredményt körülvevő bizonytalanság nagyságának a jelzésére azért, hogy biztosak lehessünk, korrekten döntünk, így a megfelelő árat fizetjük az ércszállítmányért, vagy kifogásoljuk az egymillió eurós diószállítmányt. Teljesen általánosan, minél kisebb az eredmény bizonytalansága, annál kisebb a helytelen (és talán nagyon költséges) döntés esélye.

## **Megfelelés a célnak**

Ebből az első pillantásra úgy látszik, mintha az ügyfelek mindig a lehető legkisebb bizonytalanságra kérnék az analitikusokat, de ez ritkán a legjobb stratégia. Kisebb bizonytalanság gyorsan növeli a mérési költségeket: ha meg akarjuk felezni a bizonytalanságot, a vizsgálat költsége négyes faktossal fog emelkedni. Így az analitikai költséget ki kell egyensúlyozni a valószínűséggel és a helytelen döntés költségével szemben. Ez az átváltás lehetővé teszi annak a bizonytalansági szintnek a becslését, amely tartósan minimalizálja az összes veszteséget (vizsgálati költségek plusz a hibák költsége). Egy ilyen optimális bizonytalanságot nevezik a célnak megfelelőnek.

## **Mintavétel**

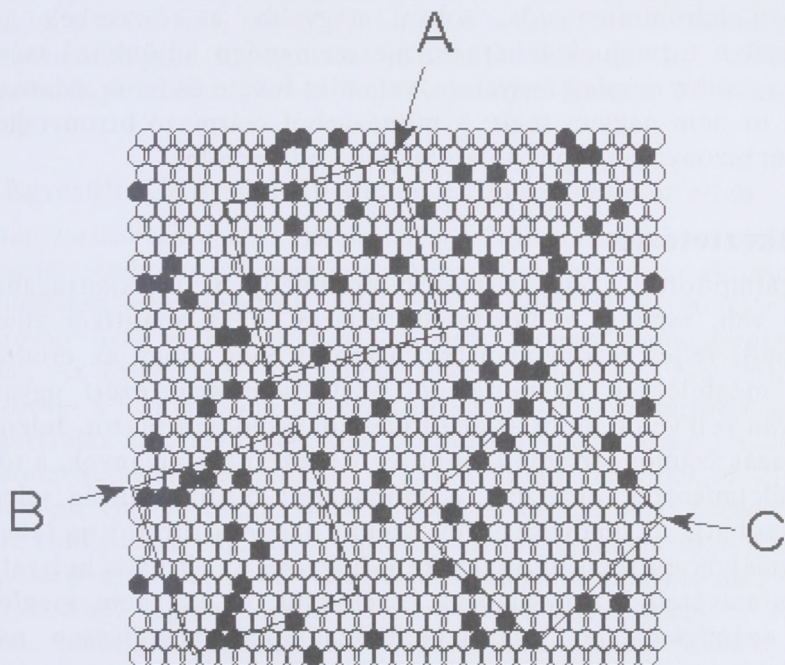
Gyakorlatilag nem tudjuk vizsgálni az egész céanyagot, olyant, mint például egy hajórakomány földimogyoró. Ez rendkívül drága lenne és, tönkretenné az értékelendő árut. Mintát kell vennünk, a céanyag egy részletét, amely eléggé kicsi ahhoz, hogy kezelni lehessen és beküldhető analízisre a laboratóriumba. Mivel az ügyfél a céanyag összetételét kívánja megtudni, a mintavételi folyamat ideális kimenetele az, hogy a minta teljes összetétele azonos a céanyagéval. A legtöbb kísérleti területen gondosan megszerkesztett protokollok vannak a mintavételre, amelynek eredményét „reprezentatív” mintaként ismerik.

## **A mintavétel bizonytalansága**

Azonban a legjobb, tökéletesen kivitelezett protokollok sem képesek tökéletesen reprezentatív mintát produkálni: a minták soha nem pontosan olyan átlagos összetételűek, mint a céanyag. (Igen, aligha mindig: csaknem minden céanyag aktuálisan vagy potenciálisan heterogén úgy, hogy a céanyag különböző részecskéi vagy szelvényei különböző összetételűek.) Továbbá az ismételt minták, amelyek a mintavételi protokoll ismételt, független alkalmazásánál keletkeznek, nem lehetnek azonos összetételűek. A minta összetételének ez a lehetséges variációja önmagában adja a bizonytalanság növekedését, a mintavétel bizonytalanságát.

## Szemléltetés

Az 1. ábra a „részecskék” egy elrendeződését mutatja (körökkel ábrázolva), ezeknek 10%-a fekete és véletlenszerűen helyezkednek el. Ha akarjuk, igazolhatjuk, hogy pontosan 10% fekete részecske volt, bizonytalanság nélkül, úgy, hogy külön megszámloljuk a fekete és a fehér részecskéket. Azonban gyorsabb stratégia lenne, ha az elrendezésből véletlenszerű mintát vennénk és kisebb számú részecskét számolnánk meg a mintában. (A véletlenszerű minta van a legközelebb ahhoz, amit reprezentatívként kaphatunk.)



**1. ábra. Szimulált véletlen-szerű mintázás**

Egy ilyen minta vételezésének egyik útja egy olyan nagy négyzet véletlen pozíciójú behelyezése az elrendezésbe, amely elég nagy ahhoz, hogy száz részecskét tartalmazzon, és megszámloljuk a benne lévő fekete részecskéket. Átlagként tíz fekete részecskét várhatnánk a mintában. Azonban a négyzetek jelenlegi példái, amint az látható, ritkán tartalmaznak pontosan tíz fekete részecskét. Például, „A” kilencet, „B” tizennyet, „C” hatot tartalmaz. Így a mintánk, a pontos helyes válasz helyett a fekete részecskék arányának becslését adja, társuló bizonytalansággal.

Ebben az egyszerű szemléltetésben matematikai modellt használhatunk (binomiális eloszlás) arra, hogy kiszámítsuk, milyen

gyakran várhatunk mintánkban pontosan tíz fekete részecskét, és mi az eredmény bizonytalansága. Például, pontosan tíz részecske előfordulását átlagosan nyolc minta közül csak egyben várhatnánk. Ha ötnél kevesebb, vagy tizenötnél több részecskét várnánk, akkor húsz közül csak egyben találnánk ilyen.

## Vissza a valóságos élethez

A valóságos életben azonban a cél sokkal összetettebb szerkezetében, és a következmény sokkal kevésbé jelezhető előre. Az elrendezés tipikusan háromdimenziós, sokkal nagyobb, a részecskék gyakran szabálytalan formájúak lehetnek, messzemenően különböző méretűek, színük a szürke minden árnyalata, valamint fekete és fehér. Matematikai modell itt nem nagyon segít: a mintázásból származó bizonytalanságot csaknem bizonyosan tapasztalati alapon kell becsülni.

## Következtetések

Megállapítottuk, hogy a mérési eredmény bizonytalanságának két forrása van, és pedig a mintavételi eljárás és az analitikai eljárás. A kombinált, teljes bizonytalanság határozza meg, hogy az eredmény a célnak megfelelő-e. A mintavétel bizonytalanságát ezért ugyanolyan komolyan kell venni, mint az analitikai eljárásból származót. Jelenleg, az alkalmazás számos területén, mint a környezeti tanulmányok, a tömeges nyers élelmiszerek analízise, a mintavételi bizonytalanság jelentősen meghaladhatja az analízisét. Más szektorokban a fordítottja lehet igaz, de, bármelyik esetben, tudnunk kell, hogy mi az aktuális helyzet. Ahol nagy mintavételi bizonytalanság érvényesül, és ezt nem megfelelően veszik számításba, az adatok felhasználóinak veszélyesen nagy és meglehetősen indokolatlan bizalma lehet döntéseiknél.

Továbbá a vonatkozó tanulmányok azt is mutatják, hogy a kétféle bizonytalanságot helyesen kell kiegyensúlyozni. Ha bármelyik jelentősen túlhaladja a másikat, csaknem mindig igaz, hogy a kiadás szempontjából jobb értéket lehet megtartani egy szabályosabban kettéhasított, vagy egy kisebb teljes bizonytalanságot azonos költséggel, vagy ugyanazt a teljes bizonytalanságot kisebb kiadással. A mintavétel bizonytalanságáról szóló információért fizetett kisebb ár jó eredményt hozhat a teljes költség megtakarításában.

Ezt a háttér közleményt az AMC számára a Mintavételi Bizonytalansági és Minőségi Albizottság (Subcommittee on Sampling Uncertainty and Quality) készítette.